

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/054312 A1

(51) 国際特許分類: C08F 32/00, 4/70, 2/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017813

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 30 日 (30.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-407558 2003 年 12 月 5 日 (05.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江幡 敏 (EBATA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 海津 充孝 (KAIZU, Michitaka) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 大嶋 昇 (OSHIMA, Noboru) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CYCLOOLEFIN ADDITION POLYMER

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系付加重合体の製造方法

(57) Abstract: [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a process for producing a cycloolefin addition polymer, characterized in that an addition polymerization of monomers containing a given cycloolefin compound is carried out in the presence of ethylene and a multicomponent catalyst, the multicomponent catalyst containing as essential components (a) palladium compound, (b) compound selected from among ionic boron compounds, ionic aluminum compounds and Lewis-acid aluminum and Lewis-acid boron compounds and (c) given phosphine compound or phosphonium salt thereof. [EFFECT] A cycloolefin addition polymer of a molecular weight range suitable for optical material sheets and films can be produced with the use of small amounts of molecular weight modifier and palladium catalyst by carrying out an addition polymerization of cycloolefin compound in the presence of given palladium catalyst and, as a molecular weight modifier, ethylene.

(57) 要約: (解決手段)本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法は、a)パラジウム化合物、b)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、c)特定のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩を必須とする多成分系触媒と、エチレンとの存在下に、特定の環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合することを特徴としている。(効果)本発明によれば、特定のパラジウム系触媒を用い、かつ分子量調節剤としてエチレンを用いて、環状オレフィン系化合物を付加重合することにより、少ない量の分子量調節剤およびパラジウム系触媒で、光学材料用のシート、フィルムに好適な範囲の分子量である環状オレフィン系付加重合体を製造することができる。

WO 2005/054312 A1

## 明 細 書

### 環状オレフィン系付加重合体の製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は光学透明性、耐熱性、接着・密着性に優れ、光学材料に好適な環状オレフィン系付加重合体の製造方法に関するものである。詳しくは、本発明は、触媒使用量および分子量調節剤の使用量を低減でき、さらに、加工等に適した分子量に調整された環状オレフィン系付加重合体を得るための製造方法に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 近年、軽量化、小型、高密度化の要求に伴い、従来、無機ガラスが用いられていたレンズ類、封止材などの光学部品、バックライト、導光板、TFT基板、タッチパネルなど液晶表示素子部品などの分野で光学透明な樹脂による代替が進んでいる。係る光学透明な樹脂として、高透明性、高耐熱性、低吸水性という特徴を有する、ノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)系の付加重合体が注目されている。
- [0003] また、上記特性に加えて、線膨張係数が小さく熱的な寸法安定性にも優れ、耐薬品性があり、他の部材との接着・密着性に優れた透明樹脂として、ノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)と加水分解性のシリル基を有する環状オレフィンとの付加重合体およびその架橋体が提案されている(特許文献1〜7参照)。
- [0004] これらの技術においては、ノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)単独付加重合体やノルボルネンとその他の環状オレフィンとの付加共重合体が多く用いられているが、ノルボルネンを含む環状オレフィン化合物から形成されるこれら付加重合体は重合系に分子量調節剤が存在しないと、しばしば、数平均分子量が30万以上の高分子量になり、重合中に著しく増粘したり固化したりして、工業的な生産が困難になることがある。また、例えば重合体が製造できたとしても、溶液粘度が高くなり、溶液流延法(キャスト法)によるフィルム、シートへの加工に困難が生じることがある。また一方、分子量が低すぎても、成形して得られるフィルム、シートなどの機械的強度や靱性が小さく脆い材料となり、成形体を使用する上で問題となる。このため、無機ガラス代替として用いられる付加重合体は、その分子量が一定の範囲に調節される

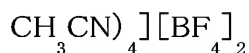
ことが必要である。

[0005] ノルボルネンを含む重合体は、重合に用いる触媒により、分子量、生成するノルボルネン由来の構造単位の配列、分岐度が異なり、その結果、各種溶媒に対する溶解性も異なる。チタニウム、ジルコニウム、ニッケル、コバルト、クロム、パラジウムなどの遷移金属化合物を含む触媒はいずれもノルボルネンの重合触媒となるが、これらのうち、重合活性が高く、かつ極性の環状オレフィン化合物との共重合が容易な触媒として、パラジウムを含む多成分系触媒が一般によく知られている。例えば、ノルボルネン系単量体の重合触媒として、パラジウム化合物／三価のホスフィン化合物／イオン性ホウ素化合物／有機アルミニウム化合物から構成される触媒が、特許文献8および9などに記載されている。

[0006] また、パラジウム化合物を触媒とする環状オレフィン系付加重合体の分子量を調節する方法としては、

- 1) 触媒の種類を選択する方法(特許文献10、非特許文献1, 2参照)
  - 2) 触媒量を増やして、低分子量化する方法(非特許文献3参照)
  - 3)  $\alpha$ -オレフィン化合物を分子量調節剤(連鎖移動剤とも言う)とする方法(特許文献11, 12、非特許文献4, 5参照)
  - 4) シクロペンテンを分子量調節剤とする方法(特許文献13参照)
  - 5) エチレンを分子量調節剤とする方法(非特許文献6参照)
  - 6) 水を分子量調節剤とする方法(非特許文献7参照)
  - 7) イソプロパノールを分子量調節剤とする方法(非特許文献8参照)
  - 8) 水素を分子量調節剤とする方法(特許文献14参照)
- などが知られている。

[0007] しかしながら、上記1)、2)の方法は用いる触媒量が多く、得られた重合体から触媒を除去するために多大のエネルギーを必要とするため工業的には問題がある。また、3)の方法は $\alpha$ -オレフィンが重合体末端に挿入し、その後、 $\beta$ -脱離により分子量が調節される機構で、ニッケル系触媒には有効であるがパラジウム系触媒では効果が小さく、多くの分子量調節剤を必要とする。さらに、4)の方法でも多くの分子量調節剤が必要で分子量調節の効果が小さく、5)の方法は特定の単一の錯体である[Pd(



触媒を多く用いた重合でしかも、エチレン圧を高くすることが必要であり、6)、7)の方法は分子量調節剤が多くなると重合活性が低下し、8)の方法は記載では、扱いが難しい水素ガスを使用することが必要であるほか、分子量調節の効果そのものが明瞭ではない。

[0008] さらに、特許文献15の比較例A, B, C, Eには、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジルを配位子とするパラジウム化合物やパラジウムのエチルヘキサノエート化合物を用いた触媒によるノルボルネン(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン)をエチレンの存在下で重合することが開示されているが、係る方法で得られたポリノルボルネンは炭化水素溶媒に必ずしも溶解しない。

[0009] また、特定のパラジウム系触媒における分子量調節の効果に関して、パラジウム原子に配位するホスフィン化合物と $\alpha$ -オレフィンの種類との関連に関してはP(o-Tolyl)<sub>3</sub>を配位子に用い、多量の1-ヘキセンを用いることにより、分子量が制御できることが非特許文献9に記載されている。また、特許文献16においては、P, O, Nから選ばれた原子でキレート状に配位する配位子を有するパラジウム化合物を用いるとエチレンは環状オレフィンと付加共重合することが記載されている。

[0010] しかしながら、これらの方法においても、極性基を有する環状オレフィン系化合物との共重合が可能で、少量の触媒量および分子量調節剤の添加ですみ、かつ重合活性の低下を伴わないで分子量を調節する方法は見出されておらず、その方法の出現が求められていた。

[0011] 本発明者は、このような状況において、パラジウム触媒の配位子と分子量調節剤の $\alpha$ -オレフィンの関係について鋭意検討した結果、置換基が特定の範囲のコーンアングル(Cone Angle)を有するホスフィンまたはそのホスフォニウム塩を含む多成分系パラジウム触媒を用い、かつ分子量調節剤としてエチレンを用いることにより、少ない触媒量で数平均分子量が10, 000〜200, 000の範囲の環状オレフィン系付加重合体が容易に製造できることを見出して本発明の完成に至った。

特許文献1:USP 5, 912, 313

特許文献2:USP 6, 031, 058

特許文献3:USP 6, 455, 650

特許文献4:特開2002-327024号公報

特許文献5:特開2003-160620号公報

特許文献6:特開2002-327024号公報

特許文献7:特開2003-48918号公報

特許文献8:USP 6, 455, 650

特許文献9:特開平5-262821号公報

特許文献10:USP 3, 330, 815

特許文献11:特表平9-508649号公報

特許文献12:USP 6, 455, 650

特許文献13:USP 6, 455, 650

特許文献14:特開平5-262821号公報

特許文献15:WO98/56839号公報

特許文献16:WO98/56839号公報

非特許文献1:Macromolecules 1996, 2755-2763

非特許文献2:Macromol. Rapid Commun. 17, 173-180(1996)

非特許文献3:Macromol. Symp. 89, 433-442(1995)

非特許文献4:Macromolecules 2002, 35, 8969-8977、

非特許文献5:J. Polymer Sci. A, Polym. Chem. , 40, 3604-3614(2002)

非特許文献6:Macromol. Rapid Commun. 18, 689-697(1997)

非特許文献7:Macromol. Symp. 89, 433-442(1995)

非特許文献8:Organometallics, 2001, 20, 2802-2812

非特許文献9:John Lipian etal. Macromolecules, 2002, 35, 8969-8977

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、耐熱性、光学透明性、他の部材への接着・密着性に優れ、かつ溶液流延法で容易にフィルム、シートなどに成形できるように分子量が制御され、かつ炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素から選ばれた溶媒に溶解する環状オレフィン系

付加重合体の製造方法を提供することを課題とする。さらに、触媒および分子量調節剤の添加量が少なく、重合活性が高いことを特徴とする上記環状オレフィン系付加重合体の製造方法を提供することを課題とする。

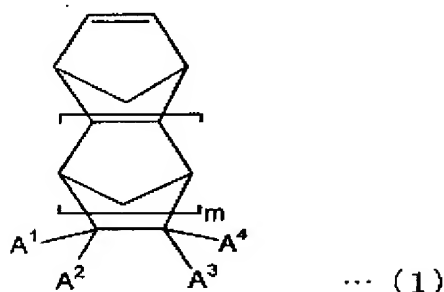
### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法は、

- a) パラジウム化合物、
  - b) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および
  - c) 炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル(Cone Angle;  $\theta$  deg)が170〜200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩、
- を含む多成分系触媒と、  
エチレンとの存在下に、

下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合することを特徴としている。

[0014] [化1]



[0015] (式(1)中、 $A^1$ 〜 $A^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1〜15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基であり、これらは炭素数1〜20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0〜10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、 $A^1$ と $A^2$ で形成される炭素数1〜5のアルキリデン基、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環であ

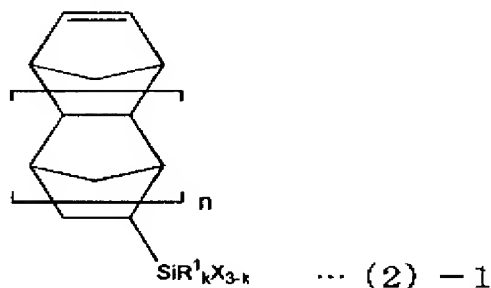
ってもよい。さらに、 $A^1$ と $A^3$ で形成される炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環であってもよい。 $m$ は0または1である。)

このような本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、多成分系触媒が、

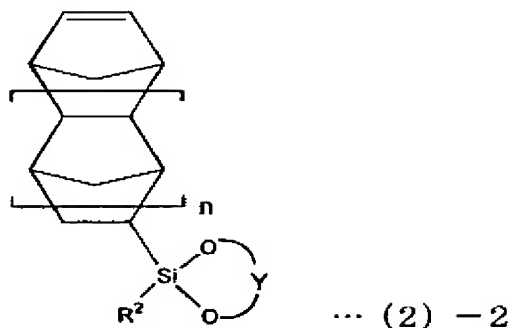
- a) パラジウム化合物、
  - b) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および
  - c) 炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル (Cone Angle;  $\theta$  deg) が170〜200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩
- に加えて、
- d) 有機アルミニウム化合物
- を含むことが好ましい。

[0016] また、このような本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、前記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物;70〜98モル%と、下記一般式(2)−1および/または一般式(2)−2で表されるアルコキシシリル基を有する環状オレフィン系化合物;2〜30モル%とを含む単量体を付加重合することが好ましい。

[0017] [化2]



[0018] [化3]



[0019] (式(2)-1および式(2)-2中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基およびハロゲン原子から選ばれた置換基であり、

$X$ は炭素数1～5のアルコキシ基であり、

$Y$ は炭素数2～4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、

$k$ は0～2の整数、 $n$ は0または1である。)

また、本発明の環状オレフィン付加重合体の製造方法では、前記a)パラジウム化合物が、パラジウムの有機カルボン酸塩または $\beta$ -ジケトン化合物であることが好ましい。

[0020] また、本発明の環状オレフィン付加重合体の製造方法では、付加重合におけるエチレンの使用量が、全単量体に対して、0.1～5.0モル%であることが好ましい。

[0021] さらに、本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、全単量体中にビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを80モル%以上含む単量体を、脂肪族炭化水素溶媒を少なくとも50重量%含む重合溶媒の存在下に付加重合することが好ましい。

### 発明の効果

[0022] 本発明によれば、特定のパラジウム系触媒を用い、かつ分子量調節剤としてエチレンを用いて、環状オレフィン系化合物を付加重合することにより、少ない量の分子量調節剤およびパラジウム系触媒で、光学材料用のシート、フィルムに好適な範囲の分子量である環状オレフィン系付加重合体を製造することができる。

[0023] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、特定の触媒系を用いることにより、反応性の高いメキシシリル基を有する環状オレフィン系付加重合体に対し



でも、係るメキシシリル基に起因する副反応に伴う架橋やゲル化を抑制することが可能であり、重合中やその後の成形工程等において、所望しない溶解性の変化や分子量の増加、硬化等を抑制することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0025] 本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法では、環状オレフィン系化合物の付加重合を、パラジウム化合物を含む特定の多成分系触媒を用い、分子量調節剤としてエチレンを用いて行う。

#### <多成分系触媒>

本発明で用いる多成分系触媒は、

a) パラジウム化合物、

b) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物

c) 炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル (Cone Angle;  $\theta$  deg) が170〜200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩、および

必要に応じて用いられる

d) 有機アルミニウム化合物

から調製される。

[0026] 以下にこれらの触媒成分について説明する。

#### a) パラジウム化合物

パラジウム化合物a)としては、パラジウムの有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、 $\beta$ -ジケトン化合物、ハロゲン化物などが挙げられ、このうちパラジウムの有機カルボン酸塩または $\beta$ -ジケトン化合物が、炭化水素溶媒に溶解しやすく、重合活性が高いため好ましい。

[0027] これら化合物の具体例としては、パラジウムの酢酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、酪酸塩、アジピン酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オレイン酸塩、ドデカン酸塩、ネオデカン酸塩、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸塩、

5-ノルボルネン-2-カルボン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、テレフタル酸塩、ナフトエ酸塩などのパラジウムの有機カルボン酸塩、酢酸パラジウムのトリフェニルホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリ(m-トリル)ホスフィン錯体、酢酸パラジウムのトリシクロヘキシルホスフィン錯体などのパラジウムの有機カルボン酸の錯体、パラジウムのジブチル亜リン酸塩、ジブチルリン酸塩、ジオクチルリン酸塩、リン酸ジブチルエステル塩などの亜リン酸塩、リン酸塩、パラジウムのドデシルベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などのパラジウムの有機スルホン酸塩、ビス(アセチルアセトナート)パラジウム、ビス(ヘキサフロアセチルアセトナート)パラジウム、ビス(エチルアセトアセテート)パラジウム、ビス(フェニルアセトアセテート)パラジウムなどのパラジウムのβ-ジケトン化合物、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジブロモビス[トリ(m-トリルホスフィン)]パラジウム、ジクロロビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、ジブロモビス[トリ(m-キシリルホスフィン)]パラジウム、 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]_2[\text{PdCl}_4]$ で表されるイミダゾール錯体、 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2[\text{PdCl}_6]$ で表されるアセトニルトリフェニルホスフォニウム錯体などのパラジウムのハロゲン化合物錯体等が挙げられる。さらに、ジベンジリデンアセトンパラジウム $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ やテトラ[トリフェニルホスフィン]パラジウム $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph})_3)_4]$ など、アリールクロライド、ベンジルクロライド、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ブロモナフタレンなどのハロゲン化合物との組合わせで本発明の下記c)で示すホスフィン化合物の存在下でアリールまたはアリルパラジウムハライドを形成する0価のパラジウム化合物も挙げられる。

**b)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物**

イオン性ホウ素化合物としては、たとえば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(

ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジフェニルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど挙げられる。

[0028] イオン性アルミニウム化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)アルミナート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルアルミナートなどが挙げられる。

[0029] ルイス酸性のアルミニウム化合物としては、例えば、三フッ化アルミニウムエーテル錯体、エチルジフルオロアルミニウム、エトキシジフルオロアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)アルミニウム、などが挙げられる。

[0030] ルイス酸性のホウ素化合物としては、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、三フッ化ホウ素・エーテル錯体などが挙げられる。

これらのうち、イオン性ホウ素化合物が重合活性の点で最も好ましい。

#### c)ホスフィン化合物、ホスフォニウム塩

本発明において、多成分系触媒の触媒成分として用いることのできるホスフィン化合物またはホスフォニウム塩は、炭素数3〜15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル(Cone Angle;  $\theta$  deg)が170〜200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩である。

[0031] 本発明においては、触媒成分としてこのような特定のホスフィン化合物またはホスフォニウム塩を用いることが重要な技術的要件である。他のホスフィン化合物またはホスフォニウム塩を用いたのでは生成する環状オレフィン系付加重合体が著しく高分子量化して、重合体溶液が固化膨潤状態となったり、重合体が沈殿したりすることがあり、係る場合には、溶液流延法によるフィルム、シートおよび薄膜への成形は困難である。

[0032] 本発明で用いられるホスフィン化合物は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリ

ール基を置換基とする三価の電子供与性のリン化合物(第三級ホスフィン化合物)である。ここで、第三級ホスフィン化合物のコーンアングル(Cone Angle;  $\theta$  deg)は、C. A. Tolman (Chem. Rev. Vol. 77, 313(1977))によって計算されており、金属原子とリン原子の結合距離を2.28 Åとして、金属とリン原子の三つの置換基で形成されるモデルで測定される円錐角  $\theta$  である。

[0033] 本発明で用いられるコーンアングル:  $\theta$  degが170〜200のホスフィン化合物としては、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ $\iota$ -ブチルフェニルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリ( $\iota$ -ブチル)ホスフィン、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、トリ( $o$ -トリル)ホスフィンなどが挙げられる。また、ジ $\iota$ -ブチル-2-ビフェニルホスフィン、ジ $\iota$ -ブチル-2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2-ビフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-2'- $i$ -プロピル-2-ビフェニルホスフィンなども挙げられる。

[0034] また、本発明で用いられるコーンアングル:  $\theta$  degが170〜200のホスフォニウム塩としては、例えば、

トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
トリ $\iota$ -ブチルホスフォニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムテトラフルオロボレート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムオクタノエート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムアセテート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムトリフロロメタンスルフォナート、  
トリ $\iota$ -ブチルホスフォニウムトリフロロメタンスルフォナート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウム $p$ -トルエンスルフォナート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロアンチモナート、  
トリシクロヘキシルホスフォニウムヘキサフルオロホスフォナート、  
などのホスフォニウム塩が挙げられる。

#### d) 有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物d)としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブ

チルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが好適に使用される。

### 多成分系触媒

本発明では、多成分系触媒として、上記a)、b)、c)および必要に応じて用いられるd)の各触媒成分を、以下の範囲の使用量で好ましく用いることができる。

[0035] a)のパラジウム化合物は、単量体1モルに対して、0.001〜0.05ミリモルPd原子、好ましくは0.0015〜0.01ミリモルPd原子の範囲で用いられる。特に、パラジウム化合物として有機カルボン酸塩または $\beta$ -ジケトン化合物を用いると、単量体1モル当たり、0.001〜0.01ミリモルPd原子で付加重合することができる。

[0036] b)のイオン性ホウ素化合物等は、パラジウム化合物a)のPd1原子当たり、0.1〜20モルの範囲で用いられ、好ましくは0.5〜3.0モルの範囲で用いられる。

[0037] c)の特定のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩は、パラジウム化合物a)のPd1原子当たり、0.05〜5モルの範囲で用いられ、好ましくは0.1〜2.0モルの範囲で用いられる。

[0038] d)の有機アルミニウム化合物は、必要に応じて用いられるもので有機アルミニウム化合物を用いることにより、重合活性の向上や触媒系が酸素などの不純物に対して耐性が増す。多成分系触媒が、有機アルミニウム化合物d)を含む場合、有機アルミニウム化合物d)は、パラジウム化合物a)のPd1原子当たり、0.1〜100モルの範囲で用いられ、好ましくは1.0〜10モルの範囲で用いられる。

[0039] 本発明においては、重合系内に上述の各成分を含む多成分系触媒が存在していればよく、各触媒の添加順等の調製法や使用法に特に制限はないが、たとえば、以下の1)〜3)の方法が挙げられる。

1) 予め、触媒の各成分を0〜80℃で1〜200分の範囲で混合、熟成して触媒を形成したものを、重合溶媒、単量体の混合物に添加する方法、

2) 重合溶媒、単量体の混合物に、a) パラジウム化合物、c) 上記特定のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩、b) イオン性ホウ素化合物その他から選ばれた化合物、必要に応じて用いられるd) 有機アルミニウム化合物の順に添加する方法、

3) 重合溶媒、単量体の混合物に、a) パラジウム化合物、b) イオン性ホウ素化合物その他から選ばれた化合物、c) 上記特定のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩、必要に応じて用いられるd) 有機アルミニウム化合物の順に添加する方法。

#### < 分子量調節剤 >

本発明では、製造する環状オレフィン系付加重合体の分子量の調節を、分子量調節剤として重合系内にエチレンを添加することにより行う。生成する環状オレフィン系付加重合体の分子量は、添加するエチレンが多いほど低下する。

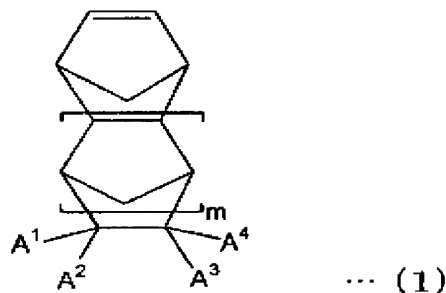
[0040] エチレンは、通常、25℃における圧力が0.1～5MPaの範囲になる条件で重合系内に添加することができるが、製造された環状オレフィン系重合体をフィルムやシートなどの成形体として用いる場合には、使用するエチレン量は、全単量体に対して、通常は0.05～15モル%、好ましくは0.1～5.0モル%、さらに好ましくは0.5～2.0モル%である。

[0041] 本発明に係る環状オレフィン系付加重合体の分子量の調節には、エチレンが特異的に効果を有しており、他の $\alpha$ -オレフィンや水素では、分子量調節の効果が低いかまたはほとんどない。なお、本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、エチレンは付加重合の単量体としては作用しない。

#### < 単量体 >

本発明の環状オレフィン系付加重合体の製造方法においては、下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を単量体(以下、「特定単量体(1)」という。)として用いる。

[0042] [化4]



[0043] (式(1)中、A<sup>1</sup>〜A<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1〜15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基であり、これらは炭素数1〜20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0〜10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>で形成される炭素数1〜5のアルキリデン基、炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環であってもよい。さらに、A<sup>1</sup>とA<sup>3</sup>で形成される炭素数5〜20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2〜20の複素環であってもよい。mは0または1である。)

[0044] 特定の単量体(1)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-ヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-オクチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-デシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5、6-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-メチル-6-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-シクロヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
 5-フェニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、

5-ベンジルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-インダニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-ビニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-ビニリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-(1-ブテニル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-トリメチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-トリエチルシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-メトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-エトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカ-8-エン、  
3-メチルトリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカ-8-エン、  
トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカ-3, 8-ジエン、  
スピロ[フルオレン-9, 4', -トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2',6'</sup>]デカ-8'-エン、  
5-メトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-エトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-プロポキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン、  
9-メチルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-エチルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9, 10-ジメチルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-メトキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-エトキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-プロポキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、9-t-ブトキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-ベンジルオキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-メチル-9-メトキシカルボニルトetraシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、



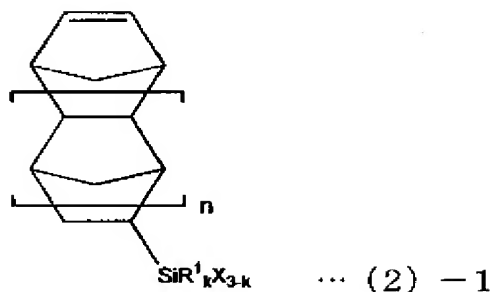
9-メチル-9-エトキシカルボニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
9-メチル-9-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
N-フェニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボンイミド、  
N-シクロヘキシルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2, 3-ジカルボンイミド、  
ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-3'-exo-シクロヘキシルスクシンイミド  
、  
ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-5-エン-2-スピロ-3'-exo-無水コハク酸、などが挙げられ、  
これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0045] これらの特定単量体(1)のうち、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エン(ノルボルネン)が好ましく、全単量体中ノルボルネンを20-99モル%、好ましくは70-97モル%用いると、得られた重合体の機械的強度、伸びおよび靱性が優れたものとなるので好ましい。また、本発明では、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタ-2-エンを80モル%以上、好ましくは80-99モル%含む単量体を付加重合することが好ましい。

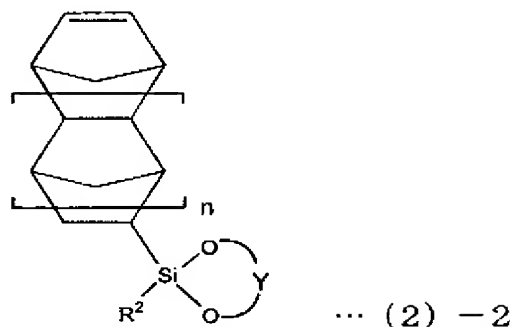
[0046] 本発明においては、さらに、下記一般式(2)-1および/または式(2)-2で表される単量体(以下、「特定単量体(2)」という。)を用いることにより、得られた環状オレフィン系付加重合体に架橋性を付与できるので好ましい。

[0047] すなわち、特定単量体(2)を用いることにより、環状オレフィン系付加重合体の分子中に加水分解性シリル基を導入することができ、係る加水分解性シリル基がシロキサン結合による架橋部位として作用する。また、係る加水分解性シリル基が、他の部材との接着・密着するための部位としても作用するため、環状オレフィン系付加重合体の他の部材との接着・密着性の向上にも寄与することが期待できる。

[0048] [化5]



[0049] [化6]



[0050] (式(2)-1および式(2)-2中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素原子数1〜10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基およびハロゲン原子から選ばれた置換基であり、

$X$ は炭素数1〜5のアルコキシ基であり、

$Y$ は炭素数2〜4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、

$k$ は0〜2の整数、 $n$ は0または1である。)

特定単量体(2)の具体例としては、下記化合物が例示できるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0051] 一般式(2)-1で表される特定単量体(2)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5-トリメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-メチルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-ジメチルメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-エチルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-シクロヘキシルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、

5-クロロジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-フェニルジメトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-トリエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-メチルジエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-ジメチルエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-エチルジエトキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-メチルジイソプロポキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-クロロジイソプロポキシシリル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-エチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-シクロヘキシルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-フェニルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-ジメチルメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-トリエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-メチルジエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-エチルジエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-シクロヘキシルジエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-フェニルジエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-ジメチルエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン。

[0052] また、前記一般式(2)-2で表される特定単量体(2)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。

5-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-3', 4'-ジメチル-1'-シラシクロペンチル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-フェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、5-[1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル]-ビス

クロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-フェニル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-  
 ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビ  
 シクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-3', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビ  
 シクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 7'-ジオキサ-4', 5'-ジメチル-1'-シラシクロヘプチル]-ビ  
 シクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン  
 などが挙げられ、これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても  
 よい。

[0053] これらの特定単量体(2)の中で、

5-トリメトキシシリル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-トリエトキシシリル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-メチルジメトキシシリル-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン  
 9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 9-トリエトキシシリル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビ  
 シクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン、  
 5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4'-メチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビシクロ[  
 2. 2. 1]ヘプター-2-エン  
 が好ましい。

[0054] 特定単量体(2)を用いる場合には、全単量体中2〜30モル%、好ましくは5〜20モ  
 ル%の範囲で用いられる。特定単量体(2)の割合が30モル%を超える場合には、重  
 合活性の低下や生成付加重合体の吸水性増大の問題が生じることがある。また、特  
 定単量体(2)の割合が2モル%未満の場合には、架橋性や他の部材との接着・密着  
 性の向上の効果が得られないことがある。

[0055] <環状オレフィン系付加重合体の製造>

付加重合

本発明の製造方法においては、上記成分からなる多成分系触媒を用い、分子量調節剤として作用するエチレンの存在下で上記単量体を付加重合する。

[0056] 本発明に係る付加重合は、通常重合溶媒中で行う。重合溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などから選ばれた溶媒もしくは混合溶媒を用いることができる。

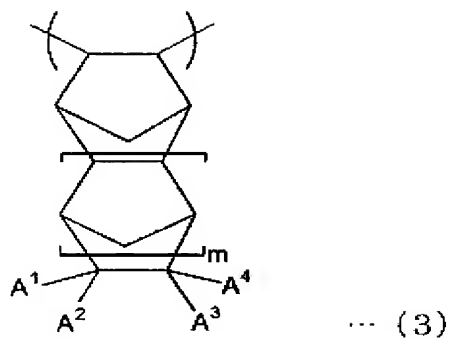
[0057] 本発明では、このうち、脂環族炭化水素溶媒を少なくとも50重量%含む重合溶媒を用いることにより、本発明の環状オレフィン系付加重合体中にビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン由来の構造単位を全構造単位中に90モル%以上を含んでも、均一に溶解して重合を行うことができる。このため、本発明では、脂環族炭化水素溶媒を少なくとも50重量%、好ましくは70重量%含む重合溶媒を用いる場合には、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンを50モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは80～99モル%含む単量体を好適に付加重合することができる。

[0058] また、本発明に係る付加重合は、通常-20～120℃、好ましくは20～100℃の温度範囲で行うのが望ましい。

[0059] また、本発明において、上記重合溶媒中の水分は少ない方が好ましいが、通常400ppm以下であればほとんど問題は生じない。ちなみに、重合溶媒中の水分が100～400ppmの範囲においては、重合活性がわずかに低下することがあるが、生成する環状オレフィン系付加重合体の分子量分布がシャープなものとなり、所望の特性や用途によっては、係る条件を敢えて選択することもある。ただし、水分が400ppmを超えると、重合活性が著しく低下するので好ましくない。

[0060] 本発明では、上述の特定単量体(1)を付加重合することにより、下記一般式(3)で表される構造単位が形成される。なお、一般式(3)で表される構造単位は、付加重合後、生成重合体をさらに後述のように水素化することによって形成されてもよい。

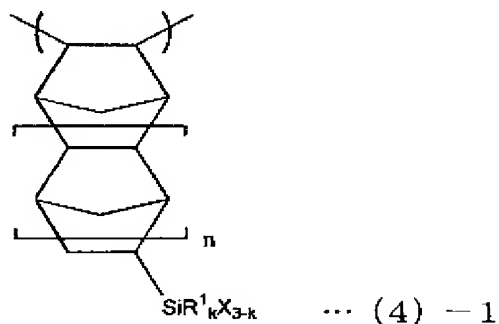
[0061] [化7]



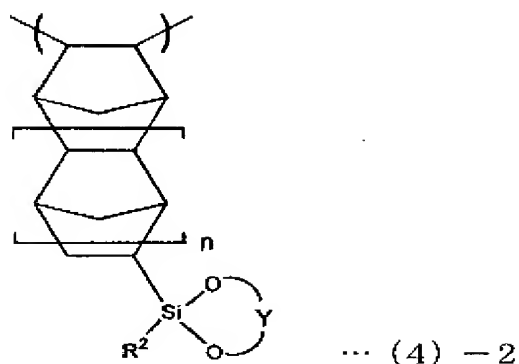
[0062] (式(3)中、 $A^1 \sim A^4$ および $m$ は一般式(1)における定義と同じである。)

また、単量体が上記特定単量体(2)-1および／または(2)-2を含む場合には、特定単量体(1)と特定単量体(2)とを付加重合することにより、一般式(3)で表される構造単位以外に、一般式(4)-1もしくは(4)-2で表される構造単位が形成される。

[0063] [化8]



[0064] [化9]



[0065] (式(4)-1および式(4)-2中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X、Y、kおよびnは、式(2)-1および式(2)-2における定義と同じである。)

#### 水素化

付加重合において、側鎖置換基にオレフィン性不飽和結合を含む特定単量体(1)を用いた場合は、得られた重合体にオレフィン性不飽和結合を含むため、熱や光に対する安定性に乏しくゲル化や着色変色などの問題が生じることがある。そのため、該重合体のオレフィン性不飽和結合の少なくとも90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上を水素化することが好ましい。

[0066] 水素化方法は特に限定されず、オレフィン性不飽和結合を効率よく水素化できる方法であればよい。一般的には水素化触媒の存在下で不活性溶媒中、水素圧0.5～15MPa、反応温度0～200℃で水素化が行われる。

[0067] 水素化で用いられる不活性溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン等の炭素数5～14の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロデカン、メチルシクロヘキサン等の炭素数5～14の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭素数6～14の芳香族炭化水素から選択され、重合体を溶解できるものが望ましい。

[0068] 水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウム等のVIII族の金属またはその化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、珪藻土等の多孔性担体に担持した固体触媒あるいは、コバルト、ニッケル、パラジウム等IV族～VIII族の有機カルボン酸塩、 $\beta$ -ジケトン化合物と有機アルミニウムまたは有

機リチウムの組み合わせやルテニウム、ロジウム、イリジウムなどの錯体等の均一触媒が用いられる。

- [0069] なお、重合体分子中に芳香族基が存在する場合、係る芳香族基は熱や光に対して比較的安定であるので、必ずしも水素添加する必要はない。係る芳香族基は重合体の光学特性に大きな影響を与えることがあり、所望の特性によっては係る芳香族基が実質的に水素化されない条件を選択する必要がある。

#### 脱触媒

本発明の製造方法において、重合反応に用いた触媒、および必要に応じて実施する水素化反応に用いた触媒は、脱触工程において除去される。係る脱触工程において適用される方法は特に限定されるものではなく、用いた触媒の性状や形状に応じて適宜選択される。

- [0070] 例えば、担持触媒等不均一触媒の場合には、フィルターを用いて濾過する方法や、ケイソウ土、シリカ、アルミナ、活性炭などの吸着剤を用いて吸着濾過する方法などが挙げられる。また、有機金属化合物を用いた均一触媒の場合には、イオン交換樹脂により除去する方法、ゼータ電位フィルターを用いて濾過する方法、触媒に含まれる金属とキレートを形成する作用を有する有機物、例えば、カルボン酸化合物、アミン化合物、アミノアルコール化合物、ホスフィン化合物などの水溶液を反応溶液に添加して抽出・分離する方法、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類等の重合体を析出させる溶媒(貧溶媒)と反応溶液を混合して凝固除去する方法などが挙げられる。もちろん、上記方法のうち2種以上の方法を組み合わせて適用してもよく、上記以外の方法を適用してもよい。

- [0071] 本発明の製造方法においては、脱触工程を経ることにより、得られた環状オレフィン系付加共重合体中に含まれる触媒由来の残留金属濃度を低減することができる。係る残留金属濃度は、当然のことながら低ければ低いほど好ましいが、各金属種について、通常、10ppm以下、好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である。

- [0072] 本発明の製造方法において、重合や脱触等の工程を経て製造された環状オレフィン系付加重合体は、公知の方法、例えば、加熱や減圧等の手段を用いて該重合体



を含む溶液から直接溶媒を除去する方法、該重合体を含む溶液とアルコールやケトンなど該重合体の貧溶媒とを混合して該重合体を凝固・分離する方法などにより回収できる。また、当該溶液をそのまま原料として用い、溶液流延法(キャスト法)によりフィルムやシートに成形して回収することもできる。

#### <環状オレフィン系付加重合体>

本発明の方法で得られた環状オレフィン系付加重合体のガラス転移温度は、動的粘弾性で測定される $\text{Tan } \delta$  の温度分散のピーク温度で求められ(貯蔵弾性率: $E'$ 、損失弾性率: $E''$ 、 $\text{Tan } \delta = E''/E'$ )、通常は200〜450℃、好ましくは250〜400℃、さらに好ましくは300〜380℃である。

[0073] ガラス転移温度が200℃未満の場合には耐熱性が劣り、また、450℃を超えると重合体が剛直になり、線膨張係数は低減するが割れやすくなることがある。

[0074] 本発明の方法により製造された環状オレフィン系付加重合体は、用いる単量体の種類にもよるが、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素化合物、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、テトラリン、デカリンなどの脂環族炭化水素化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素化合物、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素化合物などから選ばれた溶媒もしくは混合溶媒に溶解することができる。さらに必要に応じて、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、メトキシテトラヒドロフラン、アニソール、メチルtert-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、安息香酸シクロヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシルなどのエステル類なども併用して用いることができる。

[0075] 本発明の製造方法により製造された環状オレフィン系重合体は、これらの溶媒を用いて、溶液流延法(キャスト法)によりフィルム、シートおよび薄膜などに成形することができる。

[0076] 本発明の方法により製造された環状オレフィン系付加重合体の分子量は、所望

の特性や用途により規定され一義的に規定されるものではないが、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として120℃、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィー法で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)が、通常10,000〜200,000、好ましくは30,000〜150,000であり、重量平均分子量(Mw)が、通常30,000〜500,000、好ましくは100,000〜300,000である。

- [0077] 数平均分子量(Mn)が10,000未満であり、重量平均分子量(Mw)が30,000未満の場合、フィルムまたはシートとした際割れやすいものとなる。また、数平均分子量(Mn)が200,000を超え、重量平均分子量(Mw)が500,000を超えると溶液流延法(キャスト法)でフィルムまたはシートを作製する際に重合体の溶液粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となることがある。

#### 架橋体

本発明の製造方法により得られた上記構造単位(4)-1または(4)-2を有する環状オレフィン系付加重合体(以下、「シリル基含有重合体」という。)は、側鎖置換基として加水分解性のシリル基を有するため、酸の存在下で加水分解および縮合することにより、シロキサン結合で架橋された架橋体とすることができる。係る架橋体は、フィルムまたはシートとした時、線膨張係数が大幅に低減され、耐溶剤・薬品性や耐液晶性にも優れる。

- [0078] 本発明においては、光もしくは熱の作用により酸を発生させることができる化合物(酸発生剤)をシリル基含有重合体の溶液に配合し、溶液流延法(キャスト法)により、フィルムまたはシートとした後、光照射もしくは加熱処理することにより酸を発生させて架橋を進行させて上記架橋体を得ることができる。
- [0079] 本発明において用いられる酸発生剤としては、下記1)、2)および3)の群から選ばれた化合物が挙げられ、これらの中から選択された少なくとも1種をシリル基含有重合体100重量部当たり、0.001〜5重量の範囲で用いることが好ましい。

1) 未置換、あるいはアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環状基を有するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、スルフォニウム塩もしくはホスフォニウム塩であり、対アニオンがスルホン酸、ホウ素酸、リン酸、アンチモン酸もしくはカルボン酸であるオニウム塩類、ハロゲン含有オキサジアゾール、ハロゲン含

有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物などのハロゲン化有機化合物、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのキノンジアジド化合物、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(スルフォニル)ジアゾメタン、 $\alpha$ -カルボニル- $\alpha'$ -スルフォニルジアゾメタンなどのジアゾメタン化合物等、光照射することにより酸を発生する化合物。

2) 対アニオンが $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  などから選ばれた芳香族スルフォニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスフォニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩もしくはメタロセンの鉄塩等、50°C以上に加熱することで酸を発生する化合物。

3) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、物アルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステルもしくは有機スルホン酸と第2級または第3級アルコールのエステル化合物等、水の存在下または水の存在がない状態で50°C以上に加熱することで酸を発生する化合物が挙げられる。

[0080] これらの中で、3)の化合物がシリル基含有重合体と相溶性がよく、また、シリル基含有重合体を含む溶液に配合した際の保存安定性に優れるため好ましい。

[0081] 本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系付加重合体、および架橋体を得るためのシリル基含有重合体溶液組成物には、耐酸化劣化や耐着色劣化性をさらに向上させるために、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を重合体100重量部当たり、0.001〜5重量部を配合することができる。

[0082] 本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系付加重合体は、所望の特性に応じて、他の環状オレフィン系付加重合体、水素化された環状オレフィン系開環重合体、 $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の $\alpha$ -オレフィン重合体、ゴム状のエチレンと炭素数が3以上の $\alpha$ -オレフィン系共重合体、水素化されたブタジエン系重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化さ

れたイソプレン系重合体などに対して、適宜配合することができる。

[0083] 本発明の製造方法により得られた環状オレフィン系重合体は、シート、フィルムまたは薄膜の形態に成形され、あるいは他の樹脂と配合して成形され、さらに必要に応じて架橋されて、光学材料部品をはじめ、電子・電気部品、医療用器材、電気絶縁材料あるいは包装材料などに使用することができる。

[0084] 例えば、光学材料としては、導光板、保護フィルム、偏向フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板、TFT用基板、カラーフィルター基板などや光学レンズ類、封止材などに用いることができる。電子・電気部品としては、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブなどに用いることができる。医療用器材としては、薬品容器、アンブル、シリンジ、輸液用バック、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブなどに用いることができる。電気絶縁材料としては、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機などのOA機器の絶縁材料、プリント基板の絶縁材料などに用いることができる。包装材料としては、食品や医薬品等のパッケージフィルムなどに用いることができる。

[0085] 実施例

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。

[0086] なお、分子量、全光線透過率、ガラス転移温度、引っ張り強度・伸び、は下記の方法で測定した。

(1) 分子量

ウォータース(WATERS)社製150C型ゲルパーミエションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) 全光線透過率

ASTM-D1003に準拠し、厚さ150  $\mu$  mのフィルムについて全光線透過率を測定した。

(3) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される $\tan \delta$  (貯蔵弾性率 $E'$ と損失弾性率 $E''$ との比  $\tan \delta = E''/E'$ ) の温度分散のピーク温度で測定した。動的粘弾性の測定はレオバイブロンDDV-01FP(オリエンテック製)を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4°C/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5  $\mu\text{m}$ のものを用いて $\tan \delta$  のピーク温度を測定した。

#### (4) 線膨張係数

TMA (Thermal Mechanical Analysis) SS6100 (セイコーインスツルメント社製)を用い、試験形状として 膜厚約150  $\mu\text{m}$ 、縦10mm、横10mmにしたフィルム片を直立、固定し、プローブにより、1g重の荷重をかける。フィルムの熱履歴を除去するため、室温から200°Cまで5°C/min. で一旦昇温した後、再度、室温から5°C/min. で昇温し、50°C〜150°C間のフィルム片の伸びの傾きから線膨張率を求めた。

#### (5) 引っ張り強度・伸び(脆さ・割れの代替測定)

JIS K7113に準じて、試験片を引っ張り速度3mm/minで測定した。

(6) 本発明の環状オレフィン系付加重合体中のアルコキシシリル基およびエステル基は270MHzの $^1\text{H}$ -NMR(プロトン核磁気共鳴)(溶媒: $\text{C}_6\text{D}_6$ )装置で測定して、生成共重合体中の含量を求めた。

[0087] メトキシ基は3.5ppmの吸収( $\text{SiOCH}_3$ の $\text{CH}_3$ )、エトキシ基は3.9ppmの吸収( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ の $\text{CH}_2$ )を使用した。

[0088] メチルエステル基は3.5ppmの吸収( $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ )、エチルエステル基は3.9ppmの吸収( $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ の $\text{CH}_2$ )を使用した。

[0089]  $^1\text{H}$ -NMRの特性吸収が重なる場合は、重合体溶液の残留モノマーをガスクロマトグラムにより分析して共重合体へ導入された量を求めた。

#### 実施例 1

[0090] 100mlのガラス製耐圧ビンに水分10ppmのトルエン 6.8g、水分7ppmのシクロヘキサン 60.8g、9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6.2.1. $1^{3,6}$ . $0^{2,7}$ ]ドデカ-4-エン(以下、単量体Aとする)10ミリモル(2.80g)、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン 90ミリモル(8.47g)、を仕込み、仕込み口をゴム製パッキン付きの穴あき王冠で封止した。

- [0091] さらに、耐圧ビンのゴム製パッキンを通じて、分子量調節剤であるガス状の25℃、0.1MPaのエチレン 25ml(全単量体に対して1.0モル%)を仕込んだ。溶媒、単量体を含む耐圧ビンを用いて75℃に加温して、触媒成分 オクタン酸パラジウム(Pd原子として0.0010ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスフィン 0.0010ミリモル、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロフェニルボレート 0.0012ミリモル、トリエチルアルミニウム 0.0050ミリモルの順に添加して重合を開始した。
- [0092] 重合反応を75℃で3時間行い、重合体溶液の固形分測定により重合体への転化率を求めた。続いて、前記重合体溶液を1リットルの2-プロパノールに投入して得られた固体を、減圧下、80℃で17時間乾燥することにより重合体を得た。
- [0093] 前記の転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用したホスフィン化合物のコーンアングルとともに表1に示す。

## 実施例 2

- [0094] 実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代わりに、トリ-*o*-トリルホスフィンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。
- [0095] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用したホスフィン化合物のコーンアングルとともに表1に示す。

## 実施例 3

- [0096] 実施例1において、トリエチルアルミニウムを用いないこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。
- [0097] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用したホスフィン化合物のコーンアングルとともに表1に示す。

## 実施例 4

- [0098] 実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代

わりに、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィンを用い、重合時間を5時間としたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

- [0099] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用したホスフィン化合物のコーンアングルとともに表1に示す。

#### 比較例1

実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代わりに、トリフェニルホスフィンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

- [0100] 3時間後の重合体への転化率は90%であったが、重合系は高分子量化して、固化した。得られた重合体は50℃の重水素化ベンゼン、120℃のO-ジクロロベンゼンにも不溶であり、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、重合体の分子量は測定できなかった。

#### 比較例2

実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代わりに、トリ-n-ブチルホスフィンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

- [0101] 3時間後の重合体への転化率は95%であったが、重合系は高分子量化して、固化した。得られた重合体は50℃の重水素化ベンゼン、120℃のO-ジクロロベンゼンにも不溶であり、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、重合体の分子量は測定できなかった。

#### 比較例3

実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代わりに、トリ-n-ブチルホスフィンを用い、分子量調節剤であるエチレンの量を25℃、0.1MPa換算で2500ml(全単量体に対して100モル%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

- [0102] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用したホスフィン化合物のコー

ンアングルとともに表1に示す。

#### 比較例4

実施例1において、ホスフィン化合物として、トリシクロヘキシルホスフィンを用いる代わりに、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

[0103] 3時間後の重合体への転化率を測定したが、重合反応は全く進行しておらず、重合体を得ることはできなかった。

[0104] [表1]

|       | ホスフィン化合物                  |        | 重合体への添加率 | 単量体A由来の構造単位含有率 | 重合体の分子量             |        |
|-------|---------------------------|--------|----------|----------------|---------------------|--------|
|       | 種類                        | エンアングル |          |                | (×10 <sup>4</sup> ) |        |
|       |                           | (°)    |          |                | (%)                 | (mol%) |
| 実施例 1 | トリシクロヘキシルホスフィン            | 170    | 92       | 9.8            | 4.2                 | 15.9   |
| 実施例 2 | トリ-O-トリルホスフィン             | 194    | 80       | 10.7           | 6.4                 | 22.5   |
| 実施例 3 | トリシクロヘキシルホスフィン            | 170    | 85       | 9.8            | 4.7                 | 18.7   |
| 実施例 4 | トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン     | 184    | 73       | 9.6            | 7.6                 | 32.5   |
| 比較例 1 | トリフェニルホスフィン               | 145    | 90       | 測定不可           | 測定不可                | 測定不可   |
| 比較例 2 | トリ-n-ブチルホスフィン             | 132    | 95       | 測定不可           | 測定不可                | 測定不可   |
| 比較例 3 | トリ-n-ブチルホスフィン             | 132    | 93       | 9.8            | 4.5                 | 18.9   |
| 比較例 4 | トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン | 212    | 0        | —              | —                   | —      |

\*)「測定不可」: 重合体が溶解しなかったため測定できなかった。

#### 実施例 5

[0105] 100mlのガラス製耐圧ビンに、水分10ppmのトルエン 54.1g、9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン(単量体A)8ミリモル(2.24g)、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン 72ミリモル(6.78g)を仕込み、仕込み口をゴム製パッキン付きの穴あき王冠で封止した。

[0106] さらに、耐圧ビンのゴム製パッキンを通じて、分子量調節剤であるガス状の25℃で0.1MPaのエチレン 20ml(0.8ミリモル、全単量体に対し1.0モル%に相当)を仕込んだ。

[0107] 溶媒、単量体を含む耐圧ビンを75℃に加温して、触媒成分として、酢酸パラジウム



(Pd原子として0.0002ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスフィン0.0002ミリモル、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロフェニルボレート0.00024ミリモル、トリエチルアルミニウム0.0010ミリモルを順に添加して重合を開始した。

[0108] 重合反応を75℃で2時間行い、重合体溶液の固形分測定により重合体への転化率を求めた。続いて、前記重合体溶液を0.8リットルの2-プロパノールに投入して得られた固体を、減圧下、80℃で17時間乾燥することにより重合体を得た。

[0109] 前記の転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

### 実施例 6

[0110] 実施例5において、分子量調節剤であるガス状のエチレンの使用量を25℃、0.1 MPaで40ml(1.6ミリモル、全単量体に対して2.0モル%に相当)に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

[0111] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

### 実施例 7

[0112] 実施例5において、分子量調節剤であるガス状のエチレンの使用量を25℃、0.1 MPaで100ml(4.0ミリモル、全単量体に対して5.0モル%に相当)とし、重合時間を3.5時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

[0113] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

### 実施例 8

[0114] 実施例5において、分子量調節剤であるガス状のエチレンの使用量を25℃、0.1 MPaで200ml(8.0ミリモル、全単量体に対して10モル%に相当)とし、重合時間を3.5時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

[0115] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(

Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

#### 比較例5

実施例5において、分子量調節剤として、エチレンの代わりにガス状のプロピレンを25℃、0.1MPaで20ml(0.8ミリモル、全単量体に対して1.0モル%に相当)使用し、重合時間を3.0時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

- [0116] 3時間後の重合体への転化率は99%であったが、重合系は固化した。得られた重合体は50℃の重水素化ベンゼン、120℃の0-ジクロロベンゼンにも不溶であり、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、重合体の数平均分子量(Mn)ならびに重量平均分子量(Mw)は測定できなかった。

#### 比較例6

実施例5において、分子量調節剤として、エチレンの代わりにガス状のプロピレンを25℃、0.1MPaで200ml(8ミリモル、全単量体に対して10モル%に相当)使用し、重合時間を3.0時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

- [0117] 3時間後の重合体への転化率は95%であったが、重合系は固化した。得られた重合体は50℃の重水素化ベンゼン、120℃の0-ジクロロベンゼンにも不溶であり、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、重合体の数平均分子量(Mn)ならびに重量平均分子量(Mw)は測定できなかった。

#### 比較例7

実施例5において、分子量調節剤として、エチレンの代わりに1-ヘキセン0.07g(0.8ミリモル、全単量体に対して1.0モル%に相当)を使用し、水分10ppmのトルエンの使用量を54.0gとし、重合時間を3.0時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

- [0118] 3時間後の重合体への転化率は99%であったが、重合系は固化した。得られた重合体は50℃の重水素化ベンゼン、120℃の0-ジクロロベンゼンにも不溶であり、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、重合体の数平均分子量(Mn)ならびに重量平均分子量(Mw)は測定できなかった。

比較例8

実施例5において、分子量調節剤として、エチレンの代わりに1-ヘキセン6.73g(80ミリモル、全単量体に対して100モル%に相当)を使用し、水分10ppmのトルエンの使用量を47.7gとし、重合時間を3.0時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

- [0119] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

比較例9

実施例5において、分子量調節剤として、エチレンの代わりに1-ヘキセン13.47g(160ミリモル、全単量体に対して200モル%に相当)を使用し、水分10ppmのトルエンの使用量を40.6gとし、重合時間を3.0時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして重合を行った。

- [0120] 転化率、得られた重合体中の単量体A由来の構造単位の含有率、数平均分子量(Mn)、ならびに重量平均分子量(Mw)の結果を、使用した分子量調節剤の添加量(全単量体に対する分子量調節剤のモル%)とともに表2に示す。

- [0121] [表2]

|      | 分子量調節剤 |                  | 重合体への<br>転化率<br>(%) | 単量体A由来の<br>構造単位含有率<br>(mol%) | 重合体の分子量<br>( $\times 10^4$ ) |      |
|------|--------|------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------|
|      | 種類     | 添加量*1)<br>(mol%) |                     |                              | Mn                           | Mw   |
| 実施例5 | エチレン   | 1.0              | 97                  | 9.2                          | 3.6                          | 15.1 |
| 実施例6 | エチレン   | 2.0              | 92                  | 9.0                          | 1.9                          | 8.9  |
| 実施例7 | エチレン   | 5.0              | 99                  | 8.6                          | 1.1                          | 4.3  |
| 実施例8 | エチレン   | 10               | 97                  | 9.4                          | 0.9                          | 2.9  |
| 比較例5 | プロピレン  | 1.0              | 95                  | 測定不可                         | 測定不可                         | 測定不可 |
| 比較例6 | プロピレン  | 10               | 99                  | 測定不可                         | 測定不可                         | 測定不可 |
| 比較例7 | 1-ヘキセン | 1.0              | 92                  | 測定不可                         | 測定不可                         | 測定不可 |
| 比較例8 | 2-ヘキセン | 100              | 99                  | 9.7                          | 4.8                          | 28.5 |
| 比較例9 | 3-ヘキセン | 200              | 99                  | 10.1                         | 3.0                          | 13.9 |

\* ) 「測定不可」：重合体が溶解しなかったため測定できなかった。

\* 1) 全単量体に対する割合

## 実施例 9

## [0122] (重合)

100mlのガラス製耐圧ビンに水分10ppmのトルエン 60.8g、水分7ppmのシクロヘキサン 6.8g、5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 4ミリモル、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 90ミリモル(8.47g)、を仕込み、仕込み口をゴム製パッキン付きの穴あき王冠で封止した。

[0123] さらに、耐圧ビンのゴム製パッキンを通じて、分子量調節剤であるガス状の25℃、0.1MPaのエチレン 25ml(全単量体に対して1.0モル%)を仕込んだ。溶媒、単量体を含む耐圧ビン75℃に加温して、触媒成分 オクタン酸パラジウム(Pd原子として

0.0010ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスフィン 0.0010ミリモル、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロフェニルボレート 0.0012ミリモル、トリエチルアルミニウム 0.0050ミリモルの順に添加して重合を開始した。

[0124] 重合反応は75℃で行い、重合開始から15分毎に、5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン 0.75ミリモルを、重合系に8回逐次添加した。重合反応における5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンの使用量は総量で10ミリモルであった。全ての5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンの添加終了後、さらに2.5時間重合反応を行い、重合体溶液の固形分測定により重合体への転化率を求めたところ、転化率は97%であった。

[0125] 続いて、前記重合体溶液を1リットルの2-プロパノールに投入して得られた固体を、減圧下、80℃で17時間乾燥することにより重合体を得た。得られた重合体中の5-トリメトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は9.8モル%であった。また、得られた重合体の数平均分子量(Mn)は59,000、重量平均分子量(Mw)は187,000で、ガラス転移温度(Tg)は375℃であった。

## (フィルムの製造)

得られた重合体10gを、メチルシクロヘキサン 10mlとキシレン 40mlの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100重量部に対して0.6重量部、架橋剤として、p-ト

ルエンスルホン酸シクロヘキシルエステルを重合体100重量部に対して、0.07重量部を添加した。

[0126] この重合体溶液を孔径1  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、ポリエステルフィルム上に25℃でキャストし、徐々に雰囲気温度を50℃まで上げ、混合溶媒を蒸発し、フィルム化を行った。

[0127] フィルム中の残留溶媒が5～10%になった後、1気圧下の180℃の過熱スチームに1時間曝してフィルムを架橋体とした。そのフィルムを25℃で30分間、塩化メチレン蒸気雰囲気下に曝し、残留溶媒を除去した。

[0128] その後、80℃で30分間、真空乾燥して塩化メチレンを除去して、厚さ150  $\mu\text{m}$ の架橋されたフィルムを作製した。評価結果を表3に示す。

[0129] このフィルムは架橋されているため、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、などの炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、やジメチルスルフォキシド、液晶(メルク社ZIL-4792)などに不溶であった。

[0130] [表3]

| 架橋されたフィルムの特性  |               |           |                   |
|---------------|---------------|-----------|-------------------|
| 全光線透過率<br>(%) | 引張強度<br>(MPa) | 伸び<br>(%) | 線膨張係数<br>(ppm/°C) |
| 91            | 65            | 6.5       | 45                |

#### 実施例 10

[0131] 実施例5において、トリシクロヘキシルホスフィンの代わりにトリシクロヘキシルホスホニウム2-エチルヘキサノエート 0.0005ミリモルを用い、トリエチルアルミニウムの使用量を

0.0025ミリモルとしたこと以外、実施例5と同様にして重合を行った。

[0132] 3時間での重合終了まで、重合系は白濁することなく、重合体への転化率は98%であった。

[0133] 重合体の数平均分子量(Mn)は65,000、重量平均分子量(Mw)は178,000で、ガラス転移温度(Tg)は370℃であった。また、270MHzの<sup>1</sup>H-NMR分析から、共重合体中の9-トリメトキシシリル-テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン由来

の構造単位の割合は9.8モル%であった。

### 実施例 11

[0134] 100mlの耐圧ビンへ、溶媒としてトルエン 58g、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン 90ミリモル、9-メチル-9-メトキシカルボニル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン

10ミリモルを仕込み、ゴム製パッキン付きの穴あき王冠で封止した。

[0135] 25℃で0.1MPaのエチレンガス 30ml(全単量体に対して1.34モル%)をゴム製パッキンを通じて仕込み、その後、耐圧ビンを用いて75℃にして、ビス(アセチルアセトナート)パラジウムをPd原子として0.0002ミリグラム原子、トリシクロヘキシルホスフィン 0.00016ミリモル、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロフェニルボレート 0.00025ミリモル、ジイソブチルアルミニウムヒドライド 0.0020ミリモルを仕込み、重合を行った。

[0136] 3時間での重合終了まで重合系は白濁することなく、重合体への転化率は89%であった。また、その時の生成重合体中の9-メチル-9-メトキシカルボニル-テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカ-4-エン由来の構造単位の割合は9.0モル%であった。重合体の数平均分子量は52,000、重量平均分子量は153,000であった。また、この重合体のガラス転移温度(Tg)は375℃であった。

[0137] 実施例1と同様にして回収された重合体に残存する金属を原子吸光分析で測定した結果、Pdが0.5ppm、Alが0.8ppmであった。

### 実施例 12

[0138] 実施例9において、5-トリメトキシシリルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの代わりに5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エン(初期導入量:4ミリモル、逐次添加量:0.75ミリモル×8回、総量:10ミリモル)を用い、全ての5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-エンの添加終了後の重合時間を3.0時間としたことの他は、実施例9と同様にして重合を行った。

[0139] 3.0時間後の単量体の重合体への転化率は99%で、5-[1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-4', 4'-ジメチル-1'-シラシクロヘキシル]-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-

エン由来の構造単位の割合は9.8モル%であった。

- [0140] このようにして得られた重合体の数平均分子量(Mn)は51,000、重量平均分子量(Mw)は182,000で、ガラス転移温度(Tg)は375℃であった。

### 実施例 13

- [0141] 100mlのガラス製耐圧ビンに水分10ppmのトルエン 6.8g、水分7ppmのシクロヘキサン 60.8g、ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン97ミリモル、5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン1ミリモルを仕込み、仕込み口をゴム製パッキン付きの穴あき王冠で封止した。

- [0142] さらに、耐圧ビンのゴム製パッキンを通じて、分子量調節剤であるガス状の25℃、0.1MPaのエチレン 25ml(全単量体に対して1.0モル%)を仕込んだ。

- [0143] 溶媒、単量体を含む耐圧ビンを75℃に加温して、触媒成分として酢酸パラジウム(Pd原子として0.00033ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスフィン 0.00015ミリモル、トリフェニルカルベニウムペンタフルオロフェニルボレート 0.00035ミリモル、トリエチルアルミニウム 0.0033ミリモルを順に添加して重合を開始した。重合開始後、30分、および60分後にそれぞれ5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン1ミリモルを添加して、重合反応を75℃で3時間行った。重合体溶液は、均一に溶解していた。重合体溶液の固形分測定により重合体への転化率を求めた。単量体の重合体への転化率は97%であった。重合体溶液を2Lのイソプロパノールに入れ、凝固し、さらに90℃、7時間乾燥して、重合体を得た。生成重合体の数平均分子量(Mn)は58,000、重量平均分子量(Mw)は193,000であり、この重合体のガラス転移温度(Tg)は380℃であった。重合体中の5-トリメトキシシリルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン由来の構造単位の割合は3.0モル%であった。

実施例1と同様にして回収された重合体中の残存PdおよびAlは原子吸光分析の結果、それぞれ、0.3ppmおよび0.5ppmであった。

### 実施例 14

- [0144] 実施例13において、溶媒として、トルエン 6.8gおよびシクロヘキサン60.8gを用いる代わりに、トルエン67.6gを用いたこと以外、実施例13と同様に行った。

[0145] 重合開始後、0.5時間で重合体が析出し、1時間後には重合体溶液は白濁し、3時間後は完全に固化し、重合を停止した。重合体への転化率は92%であった。

[0146] この重合体は、50℃のシクロヘキサン、120℃のo-ジクロロベンゼンに可溶で、あり、数平均分子量は67,000、重量平均分子量は200,400であった。

#### 比較例10

実施例1において、分子量調節剤として、エチレンの代わりに、25℃で0.1MPaの水素ガス1.0ミリモル相当を仕込む以外、実施例1と同様に行った。3時間重合後、重合体溶液は高分子量化して固化した。単量体の重合体への転化率は98%であった。

[0147] この重合体は、50℃のシクロヘキサン、120℃のo-ジクロロベンゼンに不溶であり分子量は測定できなかった。

#### 実施例 15

[0148] 100mlの耐圧ビンで溶媒として、シクロヘキサン50g、トルエン10gを用い、単量体として立体異性体のendo体/exo体比が80/20の5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エンを100ミリモルを用い、エチレンを1ミリモル(全単量体に対して1.0モル%に相当)用い、最後に、オクタン酸パラジウム(Pd原子として0.0010ミリグラム原子)、トリシクロヘキシルホスフィン 0.0010 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素 0.0032ミリモル、トリイソブチルアルミニウム 0.0050ミリモルを予め25℃で10分間熟成した触媒を添加して重合を60℃で2時間行った。

[0149] 重合体への転化率は78%であった。生成重合体はシクロヘキサンに溶解し、その数平均分子量(Mn)は41,000、重量平均分子量(Mw)は145,000で、またこの重合体のガラス転移温度(Tg)は265℃であった。メチルシクロヘキサンを溶媒とするキャスト法でフィルムに成形すると、透明なフィルムが得られた。

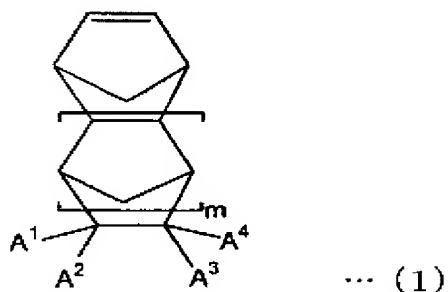


## 請求の範囲

- [1] a)パラジウム化合物、  
 b)イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および  
 c)炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル(Cone Angle;  $\theta$  deg)が170～200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩、  
 を含む多成分系触媒と、  
 エチレンとの存在下に、

下記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物を含む単量体を付加重合することを特徴とする環状オレフィン系付加重合体の製造方法；

[化1]



(式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～15のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、エステル基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基、水酸基であり、これらは炭素数1～20のアルキレン基、酸素原子、窒素原子および硫黄原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含む炭素数0～10の連結基により環構造に連結されていてもよい。また、 $A^1$ と $A^2$ で形成される炭素数1～5のアルキリデン基、炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環であってもよい。さらに、 $A^1$ と $A^3$ で形成される炭素数5～20の置換もしくは非置換の脂環または芳香環、炭素数2～20の複素環であってもよい。 $m$ は0または1である。)

- [2] 多成分系触媒が、  
 a)パラジウム化合物、

b) イオン性ホウ素化合物、イオン性アルミニウム化合物、ルイス酸性のアルミニウムおよびルイス酸性のホウ素化合物から選ばれた化合物、および

c) 炭素数3～15のアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基から選ばれた置換基を有する、コーンアングル (Cone Angle;  $\theta$  deg) が170～200のホスフィン化合物またはそのホスフォニウム塩

に加えて、

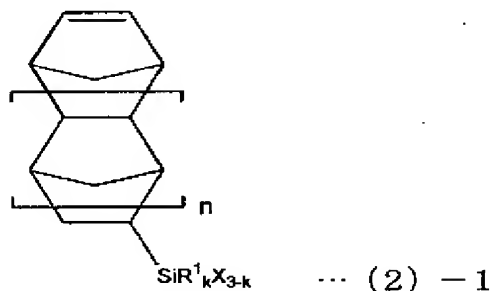
d) 有機アルミニウム化合物

を含むことを特徴とする請求項1に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

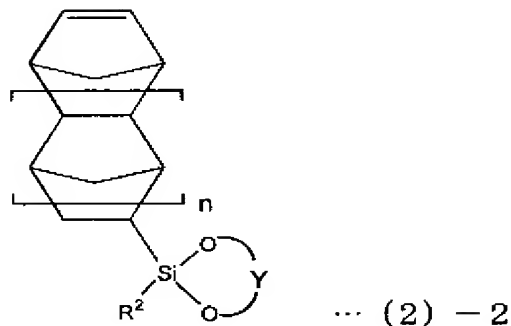
[3] 前記一般式(1)で表される環状オレフィン系化合物;70～98モル%と、

下記一般式(2)‑1および／または一般式(2)‑2で表されるアルコキシシリル基を有する環状オレフィン系化合物;2～30モル%とを含む単量体を付加重合することを特徴とする請求項1または2に記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法;

[化2]



[化3]



(式(2)‑1および式(2)‑2中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基およびハロゲン原子から選ばれた置換基であり、

Xは炭素数1〜5のアルコキシ基であり、

Yは炭素数2〜4の脂肪族ジオールの水酸基の残基であり、

kは0〜2の整数、nは0または1である。 )。

- [4] 前記a)パラジウム化合物が、パラジウムの有機カルボン酸塩または $\beta$ -ジケトン化合物であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の環状オレフィン付加重合体の製造方法。
- [5] 付加重合におけるエチレンの使用量が、全単量体に対して、0.1〜5.0モル%であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。
- [6] 全単量体中にビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンを80モル%以上含む単量体を、脂環族炭化水素溶媒を少なくとも50重量%含む重合溶媒の存在下に付加重合することを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の環状オレフィン系付加重合体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017813

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F32/00, C08F4/70, C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/60-4/70, C08F32/00-32/08, C08F132/00-132/08,  
C08F232/00-232/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | LIPIAN, John et al., Addition Polymerization   | 1, 3-5                |
| Y         | of Norbornene-Type Monomers. High Activity<br>Cationic Allyl Palladium Catalysts,<br>Macromolecules, 2002, 35(24), 8969-8977   | 2, 6                  |
| Y         | WO 2000/20472 A1 (THE B.F. GOODRICH CO.),<br>13 April, 2000 (13.04.00),<br>Claims; page 35, line 15 to page 38, line 15,<br>page 72, lines 18 to 28; example 23<br>& AU 9962919 A1 & EP 1034196 A1       | 2, 6                  |
| A         | JP 2003-160620 A (JSR Corp.),<br>03 June, 2003 (03.06.03),<br>Claims; Par. Nos. [0040] to [0045], [0048]<br>& EP 1293521 A2 & JP 2003-212927 A<br>& KR 2003023538 A & TW 570934 A<br>& US 2003/119961 A1 | 1-6                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 January, 2005 (11.01.05)Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017813

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 9-508649 A (THE B.F. GOODRICH CO.),<br>02 September, 1997 (02.09.97),<br>Claims<br>& AU 9511791 A & CN 1135225 A<br>& EP 729480 A1 & KR 359687 B<br>& US 5468819 A | 1-6                   |
| P,A       | WO 2004/076495 A2 (PROMERUS LLC),<br>10 September, 2004 (10.09.04),<br>Claims<br>& US 2004/229157 A1  | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 32/00, C08F 4/70, C08F 2/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 4/60-4/70, C08F 32/00-32/08, C08F132/00-132/08, C08F 232/00-232/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | LIPIAN, John et al., Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers. High Activity Cationic Allyl Palladium Catalysts, Macromolecules, 2002, 35(24), 8969-8977 | 1, 3-5           |
| Y               |   | 2, 6             |
| Y               | WO 2000/20472 A1 (THE B. F. GOODRICH COMPANY), 2000. 04. 13, Claims, 35頁15-38頁15行, 72頁18-28行, Example 23 & AU 9962919 A1 & EP 1034196 A1                            | 2, 6             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9 6 4 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 2003-160620 A (ジェイエスアール株式会社), 2003. 06. 03,<br>特許請求の範囲, 【0040】 ~ 【0045】 , 【0048】<br>&EP 1293521 A2 &JP 2003-212927 A &KR 2003023538 A<br>&TW 570934 A &US 2003/119961 A1 | 1-6              |
| A                     | JP 9-508649 A (ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニー),<br>1997. 09. 02, 特許請求の範囲<br>&AU 9511791 A &CN 1135225 A &EP 729480 A1 &KR 359687 B<br>&US 5468819 A                                 | 1-6              |
| P A                   | WO 2004/076495 A2 (PROMERUS LLC), 2004. 09. 10, Claims<br>&US 2004/229157 A1  | 1-6              |